Beiträge zur Kenntniss

des

Antimonpentachlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der Universität Erlangen

von

P. Norman Evans.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1889.

Die Pentavalenz des Phosphors ist in einigen seiner Verbindungen mit ziemlicher Sicherheit durch die Dampfdichte des Pentafluorids[1]) und durch das Vorhandensein von zwei Triphenyl-Phosphoroxyden[2]) bereits nachgewiesen worden, jedoch fehlt der entsprechende Nachweis für die Pentavalenz von Antimon noch gänzlich.

Die im Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg in dem Artikel „Dissociation" (Band III 396) von E. Wiedemann unter Antimonpentachlorid angeführten Dampfdichtebestimmungen beziehen sich nämlich nicht auf Antimonpentachlorid, sondern auf Phosphorpentachlorid. Die betreffenden Bestimmungen von Wurtz sind auch nicht unter vermindertem, sondern unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt, und unter p versteht Wurtz nicht den „niederen Druck", sondern den Particulardruck (pression partielle) des Phosphorpentachloriddampfes[3]).

Die folgenden Untersuchungen habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Anschütz unternommen, um die Valenz von Antimon womöglich festzustellen, und zu diesem Zwecke habe ich das Antimonpentachlorid untersucht. In dieser Hinsicht betrachte ich jedoch meine Resultate noch nicht als endgültig abgeschlossen. Ich bin aber der Ansicht, dass die Pentavalenz wahrscheinlich ist, infolge der Thatsache, dass Antimonpentachlorid unzersetzt zu sieden scheint bei einer niedrigeren Temperatur als Trichlorid unter demselben Druck, und dass die Siedepunkte sowohl des Tri- als auch des Pentachlorids unter

---

1) Thorpe Proc. Roy. Soc. **25**. 122.

2) Michaelis und La Coste Berl. Ber. **18**. 2118.

3) cfr. Anschütz B. B. (1886) **19**. 1995.

vermindertem Druck weit unter der Temperatur der sichtbaren Zersetzung von Pentachlorid, wenn es unter gewöhnlichem Druck erhitzt wird, liegen; ferner in Folge der Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter vermindertem Druck, auf welche Bestimmung jedoch aus Gründen, die ich später angeben werde, nicht zu viel Gewicht zu legen ist. Trotzdem werde ich meine diesbezüglichen Resultate darlegen und bei dieser Gelegenheit eine modificirte Form des La Coste'schen Apparats[1]) zur Bestimmung der Dampfdichte unter vermindertem Druck beschreiben, welche mir manche Vorzüge vor anderen für den gleichen Zweck bestimmten Apparaten zu haben scheint.

Obgleich die Bestimmung der Valenz von Antimon das Hauptziel der Arbeit war, so war vor Allem die Untersuchung der Substanz oder der Substanzen nöthig, welche stets sich bildeten, wenn Antimonpentachlorid mit feuchter Luft in Berührung tritt. Die leichte Bildung dieser Verbindung erschwerte nämlich die Dampfdichtebestimmung in hohem Maasse. Bei genauer Ueberlegung fiel der Widerspruch auf zwischen Daubrawá's[2]) Behauptungen und R. Weber's[3]) Angaben über das Verhalten des Antimonpentachlorid gegen Wasser. Nach dem letzteren soll das Antimonpentachlorid mit vier Molekulen Wasser ein Hydrat bilden, was natürlich unmöglich ist, wenn es sich, wie Daubrawá bewiesen zu haben glaubt, mit einem Molekul Wasser in der Kälte bereits zersetzt zu $SbOCl_3$ und zwei Molekulen Salzsäure nach der Gleichung $SbCl_5 + H_2O = 2HCl + SbOCl_3$.

In der nachfolgenden Abhandlung werde ich zuerst meine bei den Versuchen der Bestimmung der Dampfdichte des $SbCl_5$ gemachten Erfahrungen mittheilen. Alsdann wende ich mich zu der Untersuchung des Verhaltens von

1) Berl. Ber. **18**. 2122.

2) Ann. d. Chem. et Pharm. **186**. 118.

3) Poggendorff Ann. **125**. 86.

Antimonpentachlorid zu Wasser und werde den Beweis führen, dass hierbei das $SbOCl_3$ nicht entsteht. Hieran schliesst sich die Besprechung der Resultate der Einwirkung von $SbCl_5$ auf wasserfreie Oxalsäure, eine Reaction, die ich untersuchte in der Absicht, auf diese Weise die Verbindung $SbOCl_3$ zu erhalten, analog der Reactionen von Gerhardt[1]):

$$PCl_5 + \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = POCl_3 + \begin{matrix}CO\\CO_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Die Siedepunkte von Antimon-Tri- und Pentachlorid.

Ich stellte mir reines Antimonpentachlorid dar durch Einwirkung von Chlor auf Antimontrichlorid. Von der Reinheit des Antimontrichlorids überzeugte ich mich durch einen Destillationsversuch unter vermindertem Druck.

Antimontrichlorid siedet unter

71 mm Druck constant bei 143°—144°
23 „ „ „ „ 113,5°
14 „ „ „ „ 103°.

Das reine Antimontrichlorid wurde mit Chlor übersättigt, und die so erhaltene Flüssigkeit ebenfalls, um sie zu reinigen, der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Versuch I.

19,15 gr Antimontrichlorid lieferten mit Chlor 26,45 gr Rohproduct, das bei der Destillation 24,65 gr Antimonpentachlorid ergab, anstatt der berechneten 25 gr.

Versuch II.

126,5 gr Antimontrichlorid lieferten mit Chlor 174,5 gr Rohproduct, das bei der Destillation 163,1 gr Antimonpentachlorid ergab, anstatt der berechneten 166,1 gr.

---

1) Ann. Chem. Phys. (3) **44**. 102.

Schon aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass das Antimonpentachlorid unter vermindertem Druck ohne merkliche Zersetzung siedet, was durch zwei Chlorbestimmungen des Destillats bestätigt wurde.

1) 0,2419 gr Antimonpentachlorid lieferten 0,5796 gr Chlorsilber.

2) 0,1720 gr Antimonpentachlorid lieferten 0,4120 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:	
für $SbCl_5$	1.	2.
Cl 59,24	59,28	59,26 p. Ct.

Bei dieser Destillation ist das Manometer zu schützen durch ein mit granulirtem Antimon gefüllten Rohr, das man zwischen die Vorlage und das Manometer einschaltet.

Interessant ist der Siedepunkt des Antimonpentachlorids, der beträchtlich niedriger liegt, als der Siedepunkt des Antimontrichlorids unter dem gleichen Drucke.

Antimonpentachlorid siedet unter 68 mm Druck constant bei 102°, 103°.

22 mm Druck constant bei 79°

14 mm „ „ „ 68°.

Destillirtes Antimonpentachlorid erhitzt unter atmosphärischem Druck, giebt Anzeichen der Zersetzung bei 145—150°, aber kein freies Chlor ist sichtbar bis 160—170°, zwischen 180—190° zersetzt es sich schnell.

(Hier ist zu bemerken, dass wir uns bei allen diesen Experimenten des destillirten Antimonpentachlorid als Ausgangsmaterials bedient haben.)

Die Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter vermindertem Druck.

Bei meinen ersten Versuchen, die Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter vermindertem Druck zu bestimmen, habe ich mich der La Coste'schen[1]) Modifica-

1) La Coste, Berl. Ber. 18. 2122.

tion des V. Meyer'schen Verfahrens bedient. Da aber das Antimonpentachlorid bekanntlich ein ausserordentlich hygroscopischer Körper ist, so war es nöthig unter Ausschluss des Wassers zu arbeiten, und wir ersetzten dasselbe durch flüssiges Paraffin. Allein trotz zahlreicher mit der grössten Sorgfalt ausgeführter Versuche kamen wir nicht zu dem erstrebten Ziel. Das flüssige Paraffin stellt der Luft einen zu grossen Widerstand entgegen, und ehe alle Luft ausgetrieben war, destillirte das Antimonpentachlorid in den oberen kühleren Theil des Verdampfungsapparates. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es endlich, die früher angegebenen Schwierigkeiten fast völlig zu überwinden.

Unter Beibehaltung der zweckmässigen äusseren Form wurde der La Coste'sche Apparat so eingerichtet, dass die zu messende Luft, statt genöthigt zu sein die Flüssigkeit zu durchstreichen, an dem oberen Ende der Messröhre eintreten musste, wodurch die Sperrflüssigkeit, unterstützt durch ihre eigene Schwere, sank. Ein weiterer Vortheil meines Apparates besteht darin, dass man ihn direct evacuiren kann und nicht genöthigt ist, bei der Evacuirung die Luft durch die Flüssigkeit in den Messcylinder treten zu lassen; hierdurch wird eine grosse Zeitersparniss erzielt, auch im Vergleich zu dem von Schall[1]) ausgearbeiteten Verfahren, das sonst im Princip mit dem meinigen im Wesentlichen übereinstimmt.

Unser Apparat besteht wesentlich aus vier Theilen:

1. Aus dem Vergasungsrohr v, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen und mit der sehr bequemen Vorrichtung von La Coste zur Einführung der Substanzen in erhitzte Röhren versehen ist.

2. Aus einem gewöhnlichen, geschlossenen U-förmigen Manometer, welches durch einen dicken Kautschuk-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1827; **21**, 100.

schlauch mit den Apparattheilen 1 und 3 in Verbindung steht.

3. Aus dem Messcylinder, der nach La Coste's Vorschrift in eine grosse Kugel D endigt. Wir hielten es für zweckmässig, an den Messcylinder über dem Hahn ein T-Rohr anschmelzen zu lassen. Die Theilung der Messröhre beginnt unmittelbar unter dem völlig fehlerlos eingeschliffenen Hahn A und geht bis zu dem kugelförmigen Reservoir D. Die eine Seite des T-Rohres steht in Verbindung mit dem Manometer, die andern mit einem gewöhnlichen gut schliessenden Glashahn G. Die Kugel D ist durch einen hinreichend langen dritten Kautschukschlauch mit 4 verbunden.

4. Wie bei La Coste aus einem Reservoir E von grösserem Rauminhalt als 3, geschlossen mit einem Kautschukstopfen, durch den ein Dreiweghahn B geht.

Die Glasröhren, in denen die Hähne B und G sitzen, sind durch dickwandige Kautschukschläuche mit zwei Enden eines T-Rohres verbunden, dessen drittes Ende mit dem Regulator R und der Pumpe in Verbindung steht.

Der Regulator R besteht aus einer T-Röhre, deren eines Ende zu einer feinen Kapillare ausgezogen ist. Jeder gewünschte Druck kann annähernd dadurch erhalten werden, dass man vorsichtig kleine Stücke der Kapillarröhre, während die Pumpe in Thätigkeit und mit dem Manometer verbunden ist, so lange abschneidet, bis der gewünschte Druck von dem Manometer angegeben wird.

Um diese Kapillare vor Staub und Bruch zu schützen, umgaben wir sie mit Glaswolle und setzten mittels eines lose schliessenden Korkes ein Reagenzglas darüber. Diese Einrichtung ist nicht unbequem.

Den Messcylinder haben wir in der Art mit ausgekochtem Wasser gefüllt, dass wir D und E evacuirten, während die Hähne A und C geschlossen waren, und durch N das Wasser eintreten liessen. Wird die Füllung so vor-

genommen, so ist es leicht, den die beiden Reservoire D und E verbindenden Kautschukschlauch fast luftfrei mit Wasser zu füllen.

Es ist zweckmässig, vor jeder Bestimmung alle Kautschukverbindungen mit flüssigem Paraffin zu dichten.

Die Bestimmung.

(S. beigefügte Zeichnung.)

Die für die Bestimmung abgewogene Substanz wird in La Coste's Fallvorrichtung K eingeführt, die Röhre V in der gebräuchlichen Art erhitzt und der Apparat evacuirt, während die Hähne A, B und G offen stehen. Das Reservoir E wird in eine solche Lage gebracht, dass das Wasser im Messrohr bei A steht.

Sobald das Manometer bei dem gewünschten Druck constant bleibt, schliesst man den Hahn G. Wenn nun die Evacuirung beendigt, die Verbindungen dicht, und die Temperatur im Verdampfungsrohr constant ist, so wird sich der Wasserspiegel bei A nicht mehr bewegen. Alsdann wird das Reservoir E gesenkt, bis beide Reservoire E und D in gleicher Höhe stehen, und die Substanz wird in das Verdampfungsgefäss gestürzt.

Sofort zeigt das Manometer eine Drucksteigerung an. Das Niveau des Wassers in E und D wird durch Verschieben von E auf gleiche Höhe gebracht. Sobald das Manometer seinen alten Stand, den es vor Beginn des Versuchs inne hatte, erreicht, schliesst man A und lässt durch den Dreiweghahn N Luft in den Apparat. Nach längerem Stehen wird das Luftvolum unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur abgelesen. Um den Apparat zu prüfen, wurde in ihm die Dampfdichte von Malonsäureäther bei einem Druck von etwa 60 mm und der Temperatur des siedenden Naphtalins bestimmt.

1. 0,0580 gr Substanz gaben bei 218° unter 59,5 mm Druck 8,9 ccm Dampf bei 28° und 731,4 mm bei 0°.

2. 0,0350 gr Substanz gaben bei 218° unter 58 mm Druck 5,2 ccm Dampf bei 28° und 731,5 mm bei 0°.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
5,54	5,78	5,96.

Da diese Resultate zufriedenstellend waren, gingen wir zur Bestimmung der Dampfdichte des Antimonpentachlorids über.

Nach meinen Untersuchungen verbindet sich Wasser mit ungefähr der 17fachen Menge Antimonpentachlorid zu dem Monohydrat des Antimonpentachlorid mit der grössten Leichtigkeit; daher musste mit der grössten Sorgfalt das Vergasungsgefäss getrocknet werden. Zu diesem Zweck trockneten wir zunächst das Gefäss V, setzten den Kautschukstopfen mit der Substanz, der vorher fertig hergerichtet im Exsiccator gestanden hatte, möglichst schnell auf. Alsdann verbanden wir sofort das Verdampfungsgefäss mit einem Trockenapparat, der aus langen Röhren bestand, beschickt mit Schwefelsäure auf Bimstein und Phosphorsäureanhydrid auf Glaswolle. Der Trockenapparat stand andererseits mit der Pumpe in Verbindung, und während des Auspumpens wurde das Verdampfungsrohr mit einer Flamme erwärmt. Sobald der Druck erreicht war, bei welchem die Dampfdichtebestimmung vorgenommen werden sollte, schlossen wir den Hahn C, nahmen das Verdampfungsrohr von dem Trockenapparat weg, verbanden es mit dem Manometer und erhitzten bei geschlossenem Hahn C das Verdampfungsrohr in Naphtalindampf. Der Hahn C wurde im letzten Moment vor Ausführung der Bestimmung geöffnet und bei sorgfältiger Arbeit brachte dies keine merkliche Schwankung des Manometers hervor. Wir wollen hier ausdrücklich bemerken, dass trotz unserer Mühe und Sorgfalt, mit der wir das Verdampfungsrohr trockneten,

wir immer eine schwache Wolke sehen konnten, wenn das Antimonpentachlorid sich im Verdampfungsrohr befand.

Alle Bestimmungen wurden im Naphtalindampf, also bei 218° ausgeführt.

1. 0,1021 gr Substanz lieferten unter 56 mm 8,75 ccm Dampf bei 28,5° und 730,2 mm bei 0°.

2. 0,0824 gr Substanz lieferten unter 57 mm 7,45 ccm Dampf bei 27,5° und 730,55 mm bei 0°.

3. 0,0406 gr Substanz lieferten unter 55 mm 3,7 ccm Dampf bei 27° und 731,35 mm bei 0°.

4. 0,0662 gr Substanz lieferten unter 53 mm 5,77 ccm Dampf bei 26,9° und 725,9 mm bei 0°.

Berechnet für $SbCl_5$	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
10,33	10,37	9,80	9,69	10,21.

Folgende Thatsachen müssen bei der Bestimmung der Dampfdichte des Antimonpentachlorid unter vermindertem Druck in Betracht gezogen werden:

1. Die Temperatur der Zersetzung unter gewöhnlichem Druck, welche, wie oben bemerkt, ungefähr 145° beträgt.

2. Die Siedepunkte von Antimon-Tri- und Pentachlorid unter dem betreffenden Druck, bei welchem die Dampfdichtebestimmung vorgenommen werden sollte:

$SbCl_5$ siedet bei 102°. 103° unter 68 mm Druck, Badtemp. 120°, 130°.

$SbCl_3$ siedet bei 143°. 144° unter 70 mm Druck, Badtemp. 160°.

Bei der Wahl des Druckes von 58 mm war man versichert, dass man einen Siedepunkt haben würde, der niedriger liegt als 145°, nämlich den Punkt der sichtbaren Zersetzung des Antimonpentachlorids und ausserdem, dass, wenn durch Ueberhitzen des Dampfes dieser Punkt erreicht wäre, das entstehende Antimontrichlorid als Gas bleiben und so messbar werden würde.

Man konnte nicht gut einen niedrigeren Druck nehmen, da dann entweder das Volum des zu messenden Gases zu gross war, oder ein so geringes Gewicht des Pentachlorids genommen werden musste, dass die experimentellen und auch die durch die Entstehung von Spuren des Monohydrats verursachten Fehler den Werth der Bestimmung vernichten würden.

Was die angewandte Temperatur des Verdampfungsrohrs, die scheinbar zu hoch ist, anbetrifft (nämlich 218°), so ist zu bemerken, dass wir das Ende der Verdampfung am Manometer lesen konnten, und obgleich die Erhöhung des Druckes, die verursacht wird durch die Vergasung des Antimonpentachlorid, augenblicklich bemerkbar ist, so konnte die Expansion durch die Wärme, da sie verhältnissmässig sehr gering ist, nicht bemerkt werden. Ausserdem ist das Leitungsvermögen von Gasen sehr gering, und unsere Bestimmung dauerte nur eine sehr kurze Zeit; infolge dessen glaube ich nicht, dass der Dampf des Pentachlorids überhaupt eine höhere Temperatur erreicht haben könne, als die seiner Zersetzung. Bei dem Fehlen jedoch von absoluter Sicherheit, dass dies nicht der Fall war, betrachte ich meine Bestimmungen selbst nicht als eine endgültige Lösung des Problems.

Einwirkung von Wasser auf Antimonpentachlorid.

Daubrawa liess durch eine Kugelpipette einen Gewichtstheil destillirtes Wasser in einen aussen mit Eis gekühlten Kolben tropfen, in dem sich 16 Gewichtstheile Antimonpentachlorid befanden: „Unter Zischen und Dampfbildung fand die Zersetzung statt, ohne aber einen weissen pulverigen Niederschlag zu liefern, vielmehr entstand eine gelblich-weisse, deutlich krystallinische Masse, welche den Inhalt des Kolbens nach und nach stocken machte.“ Diese

krystallinische Masse, deren Verhalten gegen Wasser Daubrawá genauer beschreibt, hält er nach den von ihm ausgeführten Analysen für Antimonoxychlorid: $SbOCl_3$, indem er die Bildung aus Antimonpentachlorid und Wasser durch folgende Gleichung ausdrückt:

$$Sb\begin{cases} -Cl \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl \end{cases} + H_2O = SbOCl_3 + 2\,HCl.$$

Genau nach obigen Angaben verfahrend, verband ich den Reactionskolben mit einer Vorlage, die eine gewogene Menge Wasser enthielt, um die entweichende Salzsäure aufzufangen. Zu 21,5 gr (durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigtem) Antimonpentachlorid fügte ich tropfenweise die berechnete Menge von 1,2 gr Wasser unter guter Kühlung und fand zu meiner Ueberraschung, dass keine Salzsäure entwickelt wurde; das Gewicht der entstandenen weissgelblichen, krystallinischen Masse war gleich der Summe der Gewichte des angewandten Wassers und Antimonpentachlorid. Das entstandene Produkt löste sich theilweise in Chloroform, es war also jedenfalls ein Gemenge verschiedener Substanzen. Daher wurden die Versuchsbedingungen insofern abgeändert, als ich zur Mässigung der Reaction 20,4 gr reines Antimonpentachlorid in etwa dem gleichen Volum Chloroform löste und zu der mit Eis gekühlten Lösung die berechnete Menge von 1,1 gr Wasser unter beständigem Schütteln tropfen liess. Die Bildung eines neuen Körpers begann sich bald bemerklich zu machen durch Ausscheidung kaum gefärbter Krystalle. Die gelbe Farbe der Chloroformlösung, herrührend von gelöstem Antimonpentachlorid, welches nach meinen Erfahrungen auch im reinsten Zustande keine farblose, sondern eine energisch gelb gefärbte Flüssigkeit ist, verschwand allmählich, und am Ende der Reaction war die über dem ausge-

schiedenen Krystallbrei stehende Flüssigkeit farblos. Unter diesen geänderten Bedingungen wurde ebenfalls keine Spur von Salzsäure entwickelt. Nachdem alles Wasser zugesetzt war, wurde die Reactionsflüssigkeit erwärmt bis beinahe auf die Temperatur des Siedepunkts des Chloroforms und die genügende Menge trockenes Chloroform hinzugefügt, um die ausgeschiedene krystallinische Masse völlig zu lösen. Aus dieser Lösung krystallisirte nach dem Erkalten eine Verbindung in federförmig gruppirten Krystallen, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit wenig Chloroform gewaschen und auf einer porösen, vorher ausgeglühten Tonplatte im Vacuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet wurde. Die Analyse dieser neuen Verbindung ist wegen der ausserordentlichen Neigung, Wasser anzuziehen, nicht ganz leicht ausführbar, allein die Resultate der Analyse lassen keinen Zweifel darüber, dass die Zusammensetzung der Formel $SbCl_5H_2O$ entspricht.

1) 0,2719 gr Substanz lieferten 0,6074 AgCl
2) 0,1457 „ „ „ 0,3270 „
3) 0,1467 „ „ „ 0,3290 „
4) 0,3003 „ „ „ 0,1461 Sb_2O_4
5) 0,3104 „ „ „ 0,1492 „
6) 0,2020 „ „ „ 0,1061 Sb_2S_3
7) 1,1388 „ „ „ mit Bleichromat verbrannt 0,0961 H_2O
8) 1,3905 „ „ „ 0,1180 H_2O.

Berechnet für		Gefunden							
$SbCl_5H_2O$		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Cl	55,90	55,26	55,52	55,48	—	—	—	—	—
Sb	38,42	—	—	—	38,53	38,08	37,60	—	—
H	0,63	—	—	—	—	—	—	0,93	0,94
O	5,04	—	—	—	—	—	—	—	—
	99,99								

Wir bezeichneten die neue Verbindung vorläufig als Antimonpentachloridmonohydrat. Aus Chloroform krystallisirt bildet das Monohydrat dünne blätterförmige Krystalle, aber ähnlich wie Salmiak federförmig gruppirte Krystallaggregate. Es zerfliesst an der Luft zu einer klaren Flüssigkeit, die über Schwefelsäure, wie es Daubrawá von seinem vermeintlichen Oxychlorid beschreibt, allmählich in breiten Nadeln krystallinisch erstarrt zu einer Verbinbindung, die wir noch nicht weiter verfolgt haben. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 87 und 92°.

Versucht man das Antimonpentachloridmonohydrat unter vermindertem Druck zu destilliren, so geht unter 20 mm Druck und 105° Badtemperatur eine leicht bewegliche, gelbe Flüssigkeit über, die bei der Rectification unter 17 mm Druck bei 73° constant siedete (Badtemperatur 90°). Zwei Chlorbestimmungen ergaben, wie erwartet wurde, auf Antimonpentachlorid stimmende Werthe:

1) 0,2510 gr Substanz lieferten 0,5965 AgCl
2) 0,2879 „ „ „ 0,6885 „

Berechnet für		Gefunden	
$SbCl_5$		1.	2.
Cl	59,24	58,80	59,15.

Aus der etwas höher als das Antimonpentachlorid siedenden Fraction scheiden sich Krystalle von Antimontrichlorid ab. Der nicht destillirbare Rückstand bildete eine Masse von wachsartiger Consistenz.

22,7 gr $SbCl_5H_2O$ lieferten: 12,8 gr $SbCl_5$
1,1 gr $SbCl_3$
6,4 gr Rückstand.

Der Verlust betrug demnach 2,4 gr.

Obgleich es nach dieser Erfahrung nicht wahrscheinlich war, dass man durch Erhitzen des Antimonpentachloridmonohydrats das Antimonoxychlorid $SbCl_3O$ würde erhalten können, so haben wir doch den Versuch in anderer Form wiederholt. Wir erhitzten in einer geschlossenen

Röhre 24,4 gr Antimonpentachlorid, versetzt mit etwa der doppelten Menge Chloroform und 1,4 gr Wasser, in einem Wasserbad auf 100°. Die Krystalle des zunächst gebildeten Monohydrats gingen in Lösung und als nach sechsstündigem Erwärmen das Rohr vor der Lampe geöffnet wurde, entwich unter starkem Druck ein nach Phosgen riechendes Gas. Das wieder zugeschmolzene Rohr wurde nun von neuem auf 100° erhitzt und anfangs alle sechs, später alle zwölf Stunden geöffnet, bis sich kein Druck mehr bemerklich machte, was nach 14 Tagen der Fall war. Bei der Verarbeitung der Reactionsprodukte fanden wir neben Antimontri- und Antimonpentachlorid in Chloroform gelöstes Phosgen, aus dem wir mit Anilin das bei 229° schmelzende Diphenylcarbamid bereiteten. Es ist nicht nöthig, zur Bildung des Phosgens in einem geschlossenen Rohr zu arbeiten; man braucht nur die Chloroformlösung des Monohydrats auf dem Wasserbad bis zum Siedepunkt des Chloroforms zu erwärmen, um einen stetigen Strom von mit Salzsäure vermischtem Phosgen zu erhalten. Wie Chloroform, so wird auch Tetrachlorkohlenstoff von dem Antimonpentachloridmonohydrat bei dem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° unter Phosgenbildung zerlegt.

Noch leichter als das Antimonpentachloridmonohydrat lässt sich das Tetrahydrat gewinnen. Zu diesem Zweck lösten wir 29,3 gr Antimonpentachlorid in dem doppelten Volum Chloroform und liessen in diese Flüssigkeit unter guter äusserer Kühlung des Reactionsgefässes die berechnete Menge von 7,0 gr Wasser eintropfen. Auch bei diesem Versuch wurde keine Salzsäure abgegeben. Die Mischung blieb anfangs flüssig und schied erst allmählich nach längerem Verweilen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Paraffin eine harte krystallinische Masse ab, die in Chloroform ganz unlöslich ist.

Die Resultate zweier Chlorbestimmungen des mit

Chloroform ausgewaschenen Reactionsprodukts führen zu der Formel $SbCl_5H_8O_4$.

1) 0,3963 gr Substanz lieferten 0,7696 AgCl
2) 0,3414 gr „ „ 0,6530 AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$SbCl_5H_8O_4$	1.	2.
Cl 47,77	48,04	47,31.

Ausser dem Monohydrat des Antimonpentachlorids existirt also noch das Tetrahydrat $SbCl_5.4H_2O$, das sich aus ersterem durch Behandeln mit Wasser in Chloroformlösung leicht bildet und sich von ihm unter anderem durch seine Unlöslichkeit in Chloroform unterscheidet.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich, dass das Antimonoxychlorid $SbCl_3O$ sicher nicht entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Antimonpentachlorid, wenn man beide Substanzen in äquimolecularem Mengenverhältniss auf einander einwirken lässt. Unter diesen Verhältnissen bildet sich vielmehr die Verbindung $SbCl_5H_2O$, die ich als Monohydrat des Antimonpentachlorids bezeichnet habe. Das Wasser addirt sich zu dem Antimonpentachlorid besonders glatt bei Anwendung einer Chloroformlösung des letzteren ohne Entbindung von Salzsäure nach der Gleichung

$$SbCl_5 + H_2O = SbCl_5H_2O.$$

Wendet man statt äquimolecularer Mengen auf 1 Mol. Antimonpentachlorid 4 Mol. Wasser an, so entsteht das von R. Weber beschriebene Antimonpentachloridtetrahydrat. Der Widerspruch, in dem Daubrawá's Behauptungen [1]) zu den Angaben von R. Weber standen, ist beseitigt, indem man Daubrawá's vermeintliches Antimonoxychlorid $SbCl_3O$ aus der Liste der bekannten Antimonverbindungen zu streichen hat.

1) l. c.

Einwirkung von Oxalsäure auf Antimonpentachlorid.

Um zu sehen, ob sich das Antimonpentachlorid gegen Oxalsäure analog wie das Phosphorpentachlorid verhält, und das dem Phosphoroxychlorid entsprechende Antimonoxychlorid $SbCl_3O$ liefert, wurde der folgende Versuch ausgeführt.

Vermischt man reines Antimonpentachlorid und entwässerte Oxalsäure in äquimolecularem Mengenverhältniss, so tritt eine stürmische Entwickelung von Salzsäure ein, es bildet sich eine nahezu feste weisse Masse und die Salzsäureentwickelung lässt bald nach. Erhitzt man nun das Reactionsproduct auf etwa 150°, so findet unter Abgabe von Kohlensäure eine erneute Zersetzung statt, wobei sich die vorher feste Masse allmählich verflüssigt. Offenbar verläuft demnach die Einwirkung der Oxalsäure auf Antimonpentachlorid in zwei Phasen. Da vorher bei dem Monohydrat die Anwendung von Chloroform so rasch zum Ziele geführt hatte, so wurde die directe Einwirkung von Oxalsäure auf Antimonpentachlorid nicht weiter verfolgt, sondern eine mit Eis gekühlte Lösung von 35,5 gr Chlorid in 83,3 gr Chloroform mit 10,6 gr wasserfreier Säure versetzt. Die Einwirkung begann in der Kälte, es entwich zuerst neben Salzsäure eine kleine Menge Kohlensäure, allein bald wurde ausschliesslich Salzsäure abgegeben und allmählich schied sich eine beträchtliche Menge eines krystallinischen weissen Körpers aus. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte, erwärmten wir das Reactionsgemisch gelinde, wodurch der grösste Theil der Krystalle in Lösung ging. Aus dem Filtrat schieden sich im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin prachtvolle durchsichtige farblose Krystalle ab.

Der in Chloroform unlösliche abfiltrirte Rückstand wog 4,9 gr und bestand grösstentheils aus unangegriffener Oxalsäure. Die Menge der aufgefangenen Salzsäure betrug 4,7 gr, während 8,5 gr hätten gefunden werden müssen, wenn die Reaction nach der Gleichung:

$$(COOH)_2 + SbCl_5 = SbCl_3O + CO_2 + CO + 2HCl$$

erfolgt wäre, ein Reactionsverlauf, den auch schon die geringe Menge der nur im ersten Stadium des Versuchs abgegebenen Kohlensäure ausschloss. Die gefundene Menge Salzsäure wies darauf hin, dass auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Antimonpentachlorid in Reaction getreten waren.

Die aus der Chloroformlösung abgeschiedenen Krystalle von tafelförmiger Ausbildung schmolzen constant bei 148,5—149° und zersetzten sich bei dem Erhitzen auf etwas höhere Temperatur; sie ergaben bei der Analyse auf die Formel $Sb_2Cl_8C_2O_4$ stimmende Zahlenwerthe:

1. 0,4860 gr Substanz lieferten 0,2637 Sb_2S_3
2. 0,2647 „ „ „ 0,1421 „
3. 0,1444 „ „ „ 0,2670 AgCl
4. 0,2261 „ „ „ 0,4174 „
5. 0,8117 „ „ „ 0,1950 $C_2O_4Ca + H_2O$
6. 0,2522 „ „ „ 0,0589 „ „
7. 0,2965 „ „ „ mit Bleichromat verbrannt 0,0415 CO_2 und 0,0160 H_2O
8. 0,8777 „ „ „ 0,1162 CO_2 und 0,0162 H_2O.

Berechnet für		Gefunden							
$Sb_2Cl_8C_2O_4$		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Sb	39,61	38,93	38,52	—	—	—	—	—	—
Cl	46,10	—	—	45,74	45,64	—	—	—	—
C	3,89	—	—	—	—	—	—	3,83	3,61
C_2O_4	14,28	—	—	—	—	14,17	14,07	—	—
H	0,00	—	—	—	—	—	—	0,59	0.20

Die Verbindung $Sb_2Cl_8C_2O_4$ entsteht offenbar nach der Gleichung:

$$(COOH)_2 + 2\,SbCl_5 = C_2O_4Sb_2Cl_8 + 2\,HCl.$$

Verfährt man genau wie vorher beschrieben und wendet auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Antimonpentachlorid, also die doppelte Menge an, so löst sich in der That nach Beendigung der Salzsäureentwickelung nahezu die ganze Menge des Reactionsprodukts beim Erwärmen in dem Chloroform auf. 37,2 gr $SbCl_5$ gelöst in 55 gr CCl_3H und 5,5 gr $(COOH)_2$ lieferten 4,3 gr HCl, während die berechnete Menge 4,8 gr HCl beträgt.

Dabei muss man für sehr gute Rückflusskühlung Sorge tragen, wenn nicht beträchtliche Mengen Chloroform mit der Salzsäure in das vorgelegte Wasser übergehen und die Wägung der Salzsäure illusorisch machen sollen.

Behandelt man die Verbindung:

$$Sb_2Cl_8C_2O_4$$

mit warmem Wasser, so wird sie unter Bildung von Oxalsäure zerlegt, die sich in der sauren wässerigen Lösung nach Beseitigung des Antimons unschwer quantitativ bestimmen lässt.

Versucht man sich eine Vorstellung von der Constitution der neuen Verbindung zu machen, so scheint der Bildung und Zersetzung derselben die folgende Formel am einfachsten Rechnung zu tragen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} COO\,Sb\,Cl_4 \\ | \\ COO\,Sb\,Cl_4 \end{matrix}$$

Oxalsäure, in der die beiden Wasserstoffatome durch die beiden einwerthigen Radicale $SbCl_4$ ersetzt sind. Erwägt man die Thatsache, dass diese Verbindung sich mit einem zweiten Molecul Oxalsäure nicht umsetzt, so wird man die Formel

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} > SbCl_3\,SbCl_5$$

für wenig wahrscheinlich halten.

Nach der Formel I könnte man die Verbindung:

$$\begin{array}{l} COOSbCl_4 \\ | \\ COOSbCl_4 \end{array}$$

mit dem Diammoniumoxalat vergleichen und als Ditetrachlorstiboniumoxalat bezeichnen, oder man könnte sie als gemischtes Anhydrid von Oxalsäure und der noch unbekannten Säure $SbCl_4OH$ betrachten.

Die mitgetheilten Resultate meiner Versuche zeigen, dass Daubrawá's Angaben über das Antimonoxychlorid $SbOCl_3$ völlig unrichtig sind. Bei genauerer Untersuchung stellt sich heraus, dass keine Spur von Salzsäure abgegeben wird, wenn Antimonpentachlorid und Wasser unter den von Daubrawá beschriebenen Bedingungen zusammengebracht werden, aber dass Wasser sich sofort verbindet zu einem Additionsprodukt, welches vorläufig als Antimonpentachloridmonohydrat bezeichnet wurde, ohne dass damit eine Ansicht über die Constitution der Verbindung ausgedrückt werden sollte. Diese Verbindung $SbCl_5OH_2$ kann gut gereinigt werden durch Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem das Tetrahydrat von R. Weber unlöslich ist.

Ferner wurde versucht aus dem Monohydrat das unbekannte Oxychlorid $SbCl_3O$ darzustellen, aber ohne Erfolg. Versuche, es darzustellen nach der Methode von Gerhardt für die Darstellung der entsprechenden Phosphorverbindung, führten zu der Entdeckung einer interessanten Verbindung, die wahrscheinlich die erste einer Reihe ist, welche das Radical

$$- SbCl_4 \text{ enthält,}$$

nämlich

$$\begin{array}{l} COOSbCl_4 \\ | \\ COOSbCl_4 \end{array}$$

Aus dem Vorhandensein des Monohydrats und der Oxalsäureverbindung können wir vielleicht das grundverschiedene Verhalten des Antimon- und des Phosphorpenta-

chlorids zu den Kohlenstoffverbindungen, die ausser Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten, verstehen.

Das Antimonpentachlorid verbindet sich, wie ich bewiesen habe, mit Wasser, das Phosphorpentachlorid zerlegt Wasser.

Antimonpentachlorid hat also keine Neigung Chlor gegen Sauerstoff umzutauschen, das Phosphorpentachlorid hat diese Neigung in ausserordentlich hohem Grade.

Phosphorpentachlorid greift die Hydroxyl- oder Ketongruppen an, ersetzt den Sauerstoff durch ein, beziehungsweise zwei Chloratome und geht selbst in Phosphoroxychloryd über.

Antimonpentachlorid wirkt dagegen chlorirend auf die Kohlenstoffreste, es ersetzt Wasserstoff durch Chlor und verwandelt sich in Antimontrichlorid.

Das Phosphorpentachlorid wirkt ähnlich wie das Antimonpentachlorid, nämlich chlorirend bei organischen Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten[1]), oder den Sauerstoff in so fester Bindung mit Kohlenstoff, dass er nicht zu der Phosphoroxychloridbildung verwendet werden kann[2]).

Das Antimonpentachlorid könnte ähnlich wie Phosphorpentachlorid wirken bei Verbindungen, die wie die Oxalsäure keine an Kohlenstoff stehenden, durch Chlor substituirbaren Wasserstoffatome enthalten. In dieser Hinsicht ist die Gewinnung des Körpers $(COOSbCl_4)_2$ von ganz besonderer theoretischer Bedeutung, weil sie uns zeigt, wie wir die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Hydroxylverbindungen aufzufassen haben. Die erste Phase der Reaction besteht offenbar in der Bildung von Verbin-

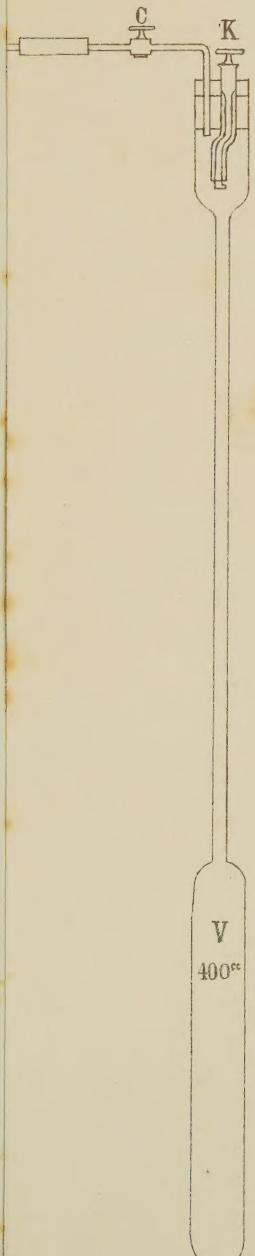
1) Vergl. z. B. Albert Colson und Henri Gautier Compt. rend. **101**. 1064.

2) Vergl. Anschütz und Haslam. Ann. Chem. Pharm. **239**. 297 ff.

dungen, die dem Körper $(COOSbCl_4)_2$ analog zusammengesetzt sind. Ist der Sauerstoff der Hydroxylgruppe leicht eliminirbar, so erfolgt sofort die Entstehung von Phosphoroxychlorid und der Ersatz des Hydroxylsauerstoffes durch Chlor.

Was aber wird geschehen, wenn der Sauerstoff schwer eliminirbar ist, wie im Phenol, in den aromatischen Oxysäuren u. s. w.? Diese Frage ist beantwortet durch die Darstellung von Körpern, die nach der allgemeinen Formel $ROPCl_4$ zusammengesetzt sind[1]).

1) Vgl. Anschütz und Emery. Ann. Chem. Pharm. **239**. 313.


C
K
V
400cc